



TITLE:

Synthesis, Structure, and Properties of Eu²⁺-containing Perovskite Oxides(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Kususe, Yoshiro

CITATION:

Kususe, Yoshiro. Synthesis, Structure, and Properties of Eu²⁺-containing Perovskite Oxides. 京都大学, 2015, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18996>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

京都大学	博士（工学）	氏名	楠 瀬 好 郎
論文題目	Synthesis, Structure, and Properties of Eu^{2+} -containing Perovskite Oxides (Eu^{2+} 含有ペロブスカイト型酸化物の合成および構造と物性)		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、Eu^{2+}含有ペロブスカイト型酸化物を対象として、特に不対電子（スピン）を有する Eu^{2+}の 4f 軌道とペロブスカイト型構造における B サイトを占める遷移金属イオンの d 軌道との相互作用に力点を置きながら、薄膜における格子の歪みや B サイトの元素置換による伝導電子の導入がもたらす強磁性と電気伝導について調べ、電子状態に基づいて物性が現れる機構を考察したもので、序章、終章および 4 章から構成されている。</p> <p>序章では、金属酸化物に見られる電気伝導、誘電性、磁性といった多様な物性や実用化されている特性について概観したあと、ペロブスカイト型構造および類似の構造を持つ酸化物に言及し、トレランスファクターなど構造を規定する一般的な因子や、電子構造に係わる物性と機能の多様性について種々の例を挙げながら説明している。さらに、本研究で対象とした Eu^{2+}含有ペロブスカイト型酸化物の電子状態の特徴を述べ、磁気モーメントを有する Eu^{2+}の 4f 軌道と B サイトを占める遷移金属イオンの d 軌道との相互作用がこの化合物に予想される興味深い物性の本質である点を強調して、本研究の意義を説明している。</p> <p>第 1 章では、スピンとソフトフォノンモードがカップリングした系であるマルチフェロイクスの一種としても注目されている EuTiO_3を取り上げ、格子定数の異なる複数の基板に EuTiO_3 薄膜をパルスレーザー堆積法（PLD 法）によって蒸着し、基板と薄膜の格子不整合を利用して格子体積が系統的に変化した EuTiO_3 薄膜を得ることに成功している。すなわち、基板として格子定数の異なる LaAlO_3、SrTiO_3、DyScO_3 単結晶を用い、EuTiO_3 薄膜の面内の格子定数を基板により固定し、EuTiO_3 薄膜の格子体積の制御を実現している。作製した薄膜はいずれも面外方向への膨張を示すため安定相の EuTiO_3 と比べて格子体積は増加すること、また、安定相の EuTiO_3 が低温で反強磁性体となる事実とは大きく異なり、格子体積の膨張が起こった EuTiO_3 薄膜は低温で強磁性転移を示すこと、さらに、低温での磁化が格子体積の増加とともに単調に上昇することを見いだしている。このような現象に対して、EuTiO_3 についてこれまでに理論的に明らかにされている Eu^{2+}間の磁氣的相互作用の機構に基づいた考察を行い、Eu^{2+}間には Ti^{4+}の 3d 軌道を介した超交換相互作用に基づく反強磁性的相互作用と、Eu^{2+}の 5d 軌道を介した強磁性的相互作用が働き、格子体積の増加に伴い Eu^{2+}の 4f 軌道と Ti^{4+}の 3d 軌道の重なりが減少して前者の反強磁性的相互作用が小さくなるため、強磁性秩序が安定化して低温での磁化が増加するという説明を行っている。</p> <p>第 2 章では、EuTiO_3 への荷電担体の導入による電子状態の変化とそれが電気伝導と磁性に及ぼす影響を調べるために、EuTiO_3 薄膜への Nb イオンの添加を試み、PLD 法を用いることによって EuTiO_3 の Ti を種々の濃度の Nb で置換した固溶体薄膜の合成に成功している。この系は従来の固相反応では相分離が起こるため合成が不可能であったが、本研究では非平衡プロセスを利用することにより準安定相を室温まで凍結し、比較的高濃度の Nb を含む固溶体を得ている。作製した薄膜の電気伝導率と磁化の温度依存性を測定し、B サイトにおける Nb の濃度が 1 mol% の薄膜は反強磁性半導体であ</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	楠 瀬 好 郎
<p>るが、置換量が 5 mol%を超えると強磁性金属となることを明らかにしている。また、金属伝導を示す薄膜ではキュリー温度付近において電気抵抗の温度依存性が極大を示すこと、さらに、磁気転移温度領域において顕著な磁気抵抗効果が現れることを見だし、Ti^{4+}をNb^{5+}で置換することによって導入された伝導電子がEu^{2+}イオンに局在したスピンと磁氣的な相互作用を行うことにより、Eu^{2+}の磁気モーメントの配列に強磁性秩序をもたらすと結論している。</p> <p>第3章では、BサイトをすべてNbで置き換えたEuNbO_3の多結晶体を合成し、放射光X線回折とリートベルト法を用いた詳細な構造解析を行っている。その結果、EuNbO_3の室温での安定相は従来提案されていた立方晶ではなく斜方晶（空間群は$Imma$）であることを明らかにしている。さらに放射光X線回折測定の結果と示差走査熱量測定に基づき、EuNbO_3が昇温過程において360 K付近で斜方晶ペロブスカイトから立方晶ペロブスカイトへと構造相転移することを見いだしている。また、^{151}Euメスバウアー分光を用いて構造解析を行い、合成した化合物中のユウロピウムイオンはすべてEu^{2+}の状態で存在していること、四極子分裂や非対称パラメーターから見積もられるEu^{2+}の配位構造がX線回折から得られる結晶構造と矛盾しないことを示している。さらに、フォノンのバンド構造ならびに電子と格子を考慮した全エネルギーに関して第一原理計算を行い、EuNbO_3において$Imma$相が立方晶より安定であることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、第3章で対象としたEuNbO_3の多結晶焼結体では十分に明らかにできなかった電気伝導特性を磁性との相関も含めて解明することを目的として、EuNbO_3の単結晶薄膜の合成を試みている。その結果、SrTiO_3あるいはDyScO_3を基板としてPLD法を用いることにより単結晶薄膜を作製することに成功している。作製した薄膜ならびに基板に対するX線回折測定から得られる逆格子マッピングと、透過型電子顕微鏡による薄膜と基板の界面の直接観察に基づき、DyScO_3基板ではEuNbO_3薄膜の格子定数が界面から薄膜表面にわたってDyScO_3の格子によって固定された値となるのに対し、SrTiO_3基板では薄膜中の界面近傍に転位が存在していることからdomain matching epitaxy機構によりEuNbO_3薄膜が成長し、薄膜表面では基板から受ける歪みが緩和されていることを明らかにしている。また、これらの薄膜に対して磁化測定および電気抵抗測定を行い、いずれの薄膜も強磁性金属的挙動を示すことを見いだしている。さらに、第2章で扱われた$\text{EuTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ($x=0.05$ および 0.1) 固溶体薄膜と同様に、キュリー温度付近で電気抵抗の温度依存性が極大となることを明らかにしている。この結果を、Eu 4f スピンとNb 4d の伝導電子の間に交換相互作用が働いていることを示唆するものとして捉え、Eu^{2+}含有ペロブスカイト型酸化物の電氣的・磁氣的性質においてEu 4f 軌道とBサイトイオンのd軌道の相互作用が重要な役割を担うことを強調している。</p> <p>終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、 Eu^{2+} 含有ペロブスカイト型酸化物を対象として、磁気モーメントに寄与する Eu^{2+} の 4f 軌道とペロブスカイト型構造における B サイトを占める遷移金属イオンの d 軌道との相互作用に基づき強磁性と電気伝導を実現すること、また、電子状態に基づいてこのような物性が生じる機構を解明することを目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 格子定数の異なる複数の基板に EuTiO_3 薄膜を成膜することにより、基板と薄膜の格子不整合を利用して格子体積が系統的に変化した EuTiO_3 薄膜を得ることに成功し、格子体積が膨張した EuTiO_3 薄膜は、安定相の EuTiO_3 に見られる反強磁性ではなく強磁性を示すこと、また、低温での磁化が格子体積の増加とともに上昇することを見いだした。格子体積の増加に伴い Eu^{2+} の 4f 軌道と Ti^{4+} の 3d 軌道の重なりが減少して、これらを介した反強磁性的相互作用が小さくなるため、 Eu^{2+} の 5d 軌道を介した強磁性的相互作用が支配的になるとして、この現象を合理的に説明した。

2. 従来の固相反応では合成が不可能であった EuTiO_3 - EuNbO_3 系に対し、非平衡プロセスを利用した薄膜生成によって、比較的高濃度の Nb を含む固溶体を得ることに成功した。作製した薄膜は、Ti を置換する Nb の濃度が 1 mol% の場合は反強磁性半導体であるが、置換量が 5 mol% を超えると強磁性金属となること、金属伝導を示す薄膜ではキュリー温度付近において電気抵抗の温度依存性が極大を示すとともに磁気抵抗効果が現れることを見だし、Nb による置換で導入された伝導電子と Eu^{2+} のスピンとの磁氣的相互作用により強磁性秩序が現れることを明らかにした。

3. EuNbO_3 の多結晶体を合成し、この化合物の構造が従来提案されていた立方晶とは異なり斜方晶であることを見いだした。さらに、第一原理計算に基づいてフォノンのバンド構造ならびに電子と格子を考慮した全エネルギーを見積もり、斜方晶が立方晶より安定であることを理論的に示した。加えて、 EuNbO_3 の単結晶薄膜の合成にも成功し、 $\text{EuTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ 固溶体薄膜と同様に Eu 4f スピンと Nb 4d の伝導電子の間に働く交換相互作用が金属伝導と強磁性をもたらすことを明らかにした。また、薄膜成長機構が基板により異なり、 DyScO_3 基板では EuNbO_3 薄膜の格子定数が DyScO_3 によって固定された値となるが、 SrTiO_3 基板では domain matching epitaxy 機構により EuNbO_3 薄膜が成長することを見いだした。

以上、本論文では、 Eu^{2+} を含有するペロブスカイト型酸化物への格子歪みの導入あるいは元素置換による伝導電子の添加に基づいて Eu^{2+} に局在する磁気モーメントの強磁性的秩序を実現し、磁気秩序ならびにそれと相関する電気伝導の機構を電子構造の観点から解明しており、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 27 年 2 月 20 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

